

18. 5. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年10月22日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-362146

[ST. 10/C]: [J.P.2003-362146]

REC'D 10 JUN 2004	
WIPO	PCT

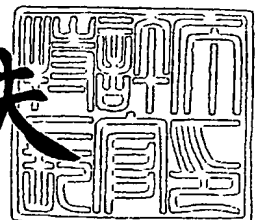
出 願 人  
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1031240  
【提出日】 平成15年10月22日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 2/16  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 近藤 孝彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 大橋 正寛  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 西村 佳史  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 長谷川 卓也  
【特許出願人】  
    【識別番号】 303046314  
    【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
    【代表者】 藤原 健嗣  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003- 80481  
    【出願日】 平成15年 3月24日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 228095  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

メルトインデックス (MI) が 0.1～100、炭素数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン単位含量 0.1～1 モル%の線状共重合高密度ポリエチレンと、メルトインデックス (MI) が 0.1 未満の高密度ポリエチレンとの混合物からなり、該混合物のメルトインデックス (MI) が 0.1 未満であり、炭素数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン単位含量が 0.01～1 モル%であることを特徴とする、ポリエチレン微多孔膜。

**【請求項 2】**

メルトインデックス (MI) が 0.1～100、炭素数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン単位含量 0.1～1 モル%の線状共重合高密度ポリエチレンと、メルトインデックス (MI) が 0.1 未満のホモポリエチレンとの混合物からなり、該混合物のメルトインデックス (MI) が 0.1 未満であり、炭素数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン単位含量が 0.01～1 モル%であることを特徴とする、ポリエチレン微多孔膜。

**【請求項 3】**

$\alpha$ -オレフィンがプロピレンであることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のポリエチレン微多孔膜。

**【請求項 4】**

メルトインデックス (MI) が 0.1 未満の前記ポリエチレンが、下記 (A)、(B)、(C) の中の二種類または三種類の混合物であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

粘度平均分子量が、(A) 150 万以上 500 万未満、(B) 50 万以上 150 万未満、(C) 25 万以上 50 万未満。

**【請求項 5】**

メルトインデックス (MI) が 0.1 未満の前記ポリエチレンが、粘度平均分子量 150 万以上の超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

**【請求項 6】**

請求項 1～5 のいずれかに記載の微多孔膜からなることを特徴とする、電池用セパレータ。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエチレン微多孔膜

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレン微多孔膜及びそれからなる電池用セパレータに関する。

## 【背景技術】

【0002】

ポリエチレン微多孔膜は、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料等に使用されている。これらの用途のうち、電池用セパレータ、特にリチウムイオン電池用セパレータとして使用する場合、ポリエチレン微多孔膜は膜の機械強度や透過性のような一般的物性を有することに加えて、電池の安全性を確保する「ヒューズ効果」と「耐熱性」が求められている。

ヒューズ効果は、電池内部が過充電状態などで過熱したときにセパレータが熔融して電極を覆う皮膜を形成して電池を遮断することにより、電池の安全性を確保するしくみであり、ポリエチレン微多孔膜の場合には、ヒューズ温度、すなわちヒューズ効果が発現する温度は概ね140℃前後であることが知られているが、電池内部の暴走反応などをできるだけ早く止める観点から、ヒューズ温度は低いほど良いとされている。

【0003】

さらに、セパレータの機能として、熔融後も形状を維持し、電極間の絶縁を保持する必要がある。これが耐熱性であり、破膜特性と熱収縮特性にわけて考えることができる。たとえば150℃での電池安全性を保証する必要から、米国規格UL1642の「Standard for Lithium Batteries」には、150℃オープンで10分保存する電池安全評価基準が設けられている。この安全基準を達成するには、セパレータはヒューズで無孔化したのち150℃以上で破膜せず、かつ熱収縮をできるだけ少なくすることによって形状を維持させることが望ましい。破膜や熱収縮、特に電池捲回体の幅方向の熱収縮により、電池内部に電極間が接触するショート部分が生じると、電池は不安全になってしまうため、こうした耐熱性に優れたセパレータが強く望まれている。

耐破膜性と低熱収縮性の両立は重要であり、両方が満たされてセパレータの耐熱性が高いといえる。

【0004】

従来、この電池の安全性の確保、すなわちヒューズ効果と耐熱性に着目した微多孔膜の開発は数多くなされている。しかし、ヒューズや耐熱性のどちらかに関する優れた微多孔膜に関する技術は開示されているが、機械強度や透過性のような一般的物性を満足し、かつヒューズと耐熱性両方を満足するポリエチレン微多孔膜の提供は困難であった。

例えば、耐熱性を付与しかつヒューズ温度を下げる手法としては、例えば、特許文献1及び2に記載されているような、超高分子量ポリエチレンに、低分子量ポリエチレンや分岐状低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンをブレンドする技術が知られている。この方法によれば超高分子量成分により耐熱性を付与しながら膜のヒューズ温度をある程度下げることが期待できるが、単なる低分子量ポリエチレンをブレンドする場合ではヒューズ温度を下げるには不十分であり、また、ヒューズ温度を下げる効果を大きくするために分岐状低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンをブレンドする場合は、超高分子量ポリエチレンと分岐状低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンは親和性が悪いと、双方のポリエチレン界面から破膜が起こりやすく、耐破膜性への効果は少ない。また、分岐状低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレン添加量が増えると膜の結晶化度が下がり多孔化しにくくなり、透過性にも影響するという問題があった。

【0005】

また、特許文献3では特定の高分子量線状共重合ポリエチレンと高密度ポリエチレンをブレンドすることにより、低いヒューズ温度とある程度の耐破膜性を兼ね備えたポリエチレン微多孔膜が提案されているが、高分子量成分のみによる組成では熱収縮が大きくなる問題があった。

【特許文献1】特開平2-21559号公報

【特許文献2】特開平5-25305号公報

【特許文献3】特許第3113287号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記問題を解決し、機械強度、透過性に優れ、かつ低いヒューズ温度及び高い耐熱性を有するポリエチレン微多孔膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、ポリエチレンの共重合体量、分子量等についてさらに検討を加えたところ、驚くべきことに特定の流動性と密度を有する線状共重合ポリエチレンを混合した微多孔膜は、従来の低いヒューズ温度の微多孔膜より機械強度、透過性、耐熱性のバランスに優れることを見出した。

すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) メルトインデックス(MI)が0.1~100、炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン単位含量0.1~1モル%の線状共重合高密度ポリエチレンと、メルトインデックス(MI)が0.1未満の高密度ポリエチレンとの混合物からなり、該混合物のメルトインデックス(MI)が0.1未満であり、炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン単位含量が0.01~1モル%であることを特徴とする、ポリエチレン微多孔膜。

(2) メルトインデックス(MI)が0.1~100、炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン単位含量0.1~1モル%の線状共重合高密度ポリエチレンと、メルトインデックス(MI)が0.1未満のホモポリエチレンとの混合物からなり、該混合物のメルトインデックス(MI)が0.1未満であり、炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン単位含量が0.01~1モル%であることを特徴とする、ポリエチレン微多孔膜。

【0008】

(3)  $\alpha$ -オレフィンがプロピレンであることを特徴とする、(1)または(2)記載のポリエチレン微多孔膜。

(4) メルトインデックス(MI)が0.1未満の前記ポリエチレンが、下記(A)、(B)、(C)の中の二種類または三種類の混合物であることを特徴とする、(1)~(3)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

粘度平均分子量(A)150万以上500万未満、(B)50万以上150万未満、(C)25万以上50万未満。

(5) メルトインデックス(MI)が0.1未満の前記ポリエチレンが、粘度平均分子量150万以上の超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする、(1)~(3)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(6) (1)~(5)のいずれかに記載の微多孔膜からなることを特徴とする、電池用セパレータ。

【発明の効果】

【0009】

本発明の微多孔膜は、機械強度・透過性・生産性に優れ、かつ低いヒューズ温度及び高い耐熱性を有し、電池用セパレータとして好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について、その好ましい態様を中心に、詳細に説明する。

本発明の微多孔膜は線状共重合高密度ポリエチレンと、高密度もしくはホモポリエチレンとの混合物からなる。

線状共重合ポリエチレンのメルトインデックス(MI)はシャットダウン時の流動性、収縮応力の緩和性及び成型性の観点から0.1~100、好ましくは0.5~10である。粘度平均分子量では1万~25万である。

線状共重合ポリエチレンのコモノマーとしては、炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィンであり、例えば、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテンなどが挙げられる。なかでも、他のポリエチレンとの親和性の観点から炭素数3のプロピレンが最も好ましい。

#### 【0011】

炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン単位含量は、エチレン単位に対して0.1~1モル%、好ましくは0.2~0.8モル%である。0.1モル%未満では低融点化の効果が少なく、1モル%を超えると結晶化度が下がり、微多孔膜の透過性が得られにくい。

線状共重合ポリエチレンの密度は、炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン単位含量と関係しているが、この場合も融点や透過性の観点から、高密度であることが好ましく、ここでの高密度とは0.93~0.97であり、好ましくは0.94~0.96である。

本発明で使用する線状共重合ポリエチレンはさまざまな公知の方法によって製造可能であり、例えば特公平1-12777号公報に開示されているようなクロム化合物担持触媒やマグネシウム化合物含有チーグラ触媒、またメタロセン触媒を用いる重合により製造することができる。

#### 【0012】

線状共重合高密度ポリエチレンと混合するポリエチレンは、MIが0.1未満であり、コモノマー単位含量0.1%未満の高密度ポリエチレンまたはコモノマーの含まれていないホモポリエチレンであることが好ましい。

粘度平均分子量では25万以上である。さらに、粘度平均分子量が500万以下が好ましく、より好ましくは25万~250万である。数種類のポリエチレンをブレンドしてもかまわない。なかでも、粘度平均分子量150万以上500万未満、50万以上150万未満、25万以上50万未満のポリエチレンの中から二種類または三種類を混合すると、混合するポリエチレン同士の親和性が増すため、高分子量成分よりなる耐熱性と、線状共重合高密度ポリエチレンよりなる良好なヒューズ特性を十分に引き出すことができ好ましい。

#### 【0013】

混合物中にしめる線状共重合高密度ポリエチレンの割合は、ヒューズ特性と透過性の観点から好ましくは10~80%、より好ましくは15~70%、さらに好ましくは20~60%である。

また、線状共重合高密度ポリエチレンよりなる良好なヒューズ特性をさらに引き出すには混合するポリエチレンが、粘度平均分子量150万以上の超高分子量ポリエチレンであることが好ましい。

この場合、混合物中にしめる線状共重合高密度ポリエチレンの割合は、ヒューズ特性と機械強度の観点から好ましくは30~95%、より好ましくは40~90%、さらに好ましくは50~80%である。

#### 【0014】

混合物のMIは機械特性の観点から0.1未満であり、粘度平均分子量では25万以上である。さらに粘度平均分子量70万以下が好ましく、さらに好ましくは30万~60万である。

混合物のコモノマー単位含量はエチレン単位に対して0.01~1モル%、好ましくは0.1~0.8モル%である。

また、混合物のGPCによる分子量分布測定で、100万以上の分子量成分が1~20%、1万以下の分子量成分が1~20%とするとヒューズ特性、耐熱性、機械強度のバランスがさらに高まり好ましい。

混合物中には性能を損ねない範囲で、他のポリオレフィンを混合することもできる。他のポリオレフィンは特に限定されないが、例えばポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン等を挙げることができる。

#### 【0015】

次に、本発明のポリエチレン微多孔膜の好ましい製造方法について説明する。

ポリエチレン微多孔膜はポリエチレンをその融点以上の温度で、可塑剤と呼ばれる溶媒に溶解し、得られた溶液を結晶化温度以下にまで冷却して高分子ゲルを生成し、該高分子ゲルを用いて成膜を行い（成膜工程）、得られた膜を延伸した（延伸工程）後、可塑剤を除去する（可塑剤除去工程）ことによって作製される。

ここでいう可塑剤は、その沸点以下の温度でポリエチレンと均一な溶液を形成し得る有機化合物を意味し、その具体例として、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、*n*-デカン、*n*-ドデカン、パラフィン油などが挙げられる。これらのうちパラフィン油、ジオクチルフタレート、デカリンが特に好ましい。

#### 【0016】

高分子ゲル中の可塑剤の割合は特に限定はされないが、好ましくは20%～90%、より好ましくは50%～80%である。可塑剤の割合が20%未満では適当な気孔率を有する微多孔膜を得にくい場合があり、90%を超えるとでは熱溶液の粘度が低下してシートの連続成形が困難となる場合がある。

以下、ポリエチレン微多孔膜の製造方法を上記成膜工程、延伸工程及び可塑剤除去工程に分けて説明する。

#### 【0017】

##### 〔成膜工程〕

成膜方法は、特に限定されないが、例えば押出機に混合ポリエチレン粉末と可塑剤とを供給し、両者を200℃程度の温度で熔融混練した後、通常のハンガーコートダイから冷却ロールの上へキャストすることによって数十μmから数mmの膜厚のシートを連続的に成形することができる。

このときに、平均粒子径が1～150μmの粉末状ポリエチレンを用いると熔融混練の効率が良くなり好ましい。特に粘度平均分子量が150万以上の超高分子量ポリエチレンを使用する場合に、このポリエチレンの平均粒子径が1～150μmであることが好ましい。

このような、通常より細かい粒子形状のポリエチレン粉末は、ふるい等により分粒して作製しても良いし、重合段階で触媒等を選択することにより得ることもできる。

#### 【0018】

##### 〔延伸工程〕

次に、得られたシートを少なくとも一軸方向に延伸することによって延伸膜とする。延伸方法は特に限定はされないが、テンター法、ロール法、圧延法等が使用できる。このうち、テンター法による同時二軸延伸が特に好ましい。延伸温度は常温から高分子ゲルの融点までの温度、好ましくは80～140℃、さらに好ましくは100～130℃である。延伸倍率は面積による倍率で4～400倍が好ましく、より好ましくは8～200倍、さらに好ましくは16～100倍である。延伸倍率が4倍未満ではセパレータとしての強度が必ずしも十分でなく、400倍を超えると延伸が困難な場合があり、得られた微多孔膜の気孔率が低くなる場合がある。

#### 【0019】

##### 〔可塑剤除去工程〕

次に、延伸膜から可塑剤を除去することによって微多孔膜を得る。可塑剤の除去方法は特に限定されない。例えば可塑剤としてパラフィン油やジオクチルフタレートを使用する場合は、これらを塩化メチレンやメチルエチルケトン等の有機溶媒で抽出すればよいが、得られた微多孔膜をそのヒューズ温度以下の温度で過熱乾燥することによってより十分に除去することができる。また、例えば可塑剤としてデカリン等の低沸点化合物を使用する場合は、微多孔膜のヒューズ温度以下の温度で加熱乾燥するだけで除去することができる。いずれの場合も膜の収縮による物性の低下を防ぐため、膜を固定するなどして拘束しながら可塑剤を除去することが好ましい。

透過性を改善したり、寸法安定性を高めるため、以上述べた製法によって得られたポリ

エチレン微多孔膜に、必要に応じてヒューズ温度以下の温度で熱処理を施すことも好ましい。

#### 【0020】

##### [物性]

上記のような組成から得られたポリエチレン微多孔膜は、従来の微多孔膜と同等の機械強度や透過性を保持しつつ、ヒューズ温度が138℃以下と低く、またヒューズ後の150℃でも破膜することなく、かつ150℃での収縮力が150kPa以下と小さく、電池セパレータとして用いた場合に、高い安全性を確保することができる。

#### 【0021】

本発明における微多孔膜の膜厚は好ましくは1~500 $\mu$ m、より好ましくは5~200 $\mu$ m、さらに好ましくは10~50 $\mu$ mである。前期膜厚が1 $\mu$ mより小さいと膜の機械強度が必ずしも十分でなく、500 $\mu$ mより大きいと電池の小型軽量化に支障が生じる場合がある。

気孔率は、好ましくは20~80%、より好ましくは35~50%である。気孔率が20%より小さいと透過性が必ずしも十分でなく、80%より大きいと十分な機械強度が得られない場合がある。

透気度は、好ましくは10~2000秒、より好ましくは50~1000秒、さらに好ましくは100~500秒である。透気度が2000秒より大きいと透過性が必ずしも十分でなく、透気度が10秒より小さいと孔径が大きくなりすぎる場合がある。

#### 【0022】

突刺強度は、電池捲回時の耐破断性や、電極間の短絡による電池不良の観点から、好ましくは2~10Nである。

上記のような組成から得られたポリエチレン微多孔膜が、従来の微多孔膜と同等の機械強度や透過性を保持しつつ、ヒューズ特性と耐熱性を両立できるのは、理由は定かではないが、比較的分子量の低い線状共重合ポリエチレンは、高密度を維持しつつ結晶融点が高く、透過性能を犠牲にすることなくヒューズ温度を低下させる効果があることに加え、高分子量成分との親和性が良いために熔融時に各成分間の界面が原因となる破膜が起こらず、また分子量が低い成分により、熱収縮の原因となる収縮応力の緩和が比較的容易に起こるためと考えられる。

以下、例によって本発明をさらに詳細に説明する。例において、部はすべて質量部である。

#### 【実施例】

#### 【0023】

例において示される特性の試験方法は次の通りである。

##### (1) 膜厚

ダイヤルゲージ（尾崎製作所：「PEACOCK No. 25」（商標））にて測定した。

##### (2) 気孔率

10cm角のサンプルをとり、その体積と質量から次式を用いて計算した。

$$\text{気孔率 (\%)} = \frac{\text{体積 (cm}^3\text{)} - \text{質量 (g)} / \text{ポリマー組成物の密度}}{\text{体積 (cm}^3\text{)}} \times 100$$

##### (3) 突刺強度

カトーテック製「KES-G5ハンディー圧縮試験器」（商標）を用いて、針先端の曲率半径0.5mm、突き刺し速度2mm/secの条件で突き刺し試験を行い、最大突き刺し荷重(N)を測定した。

##### (4) 透気度

JIS P-8117準拠のガーレー式透気度計にて測定した。

##### (5) コモノマー単位含量（炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン単位含量）

$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおいて、コモノマー由来のシグナル強度の積分値のモル換算値(A)を、(A)とエチレン単位由来のシグナル強度の積分値のモル換算量(B)との

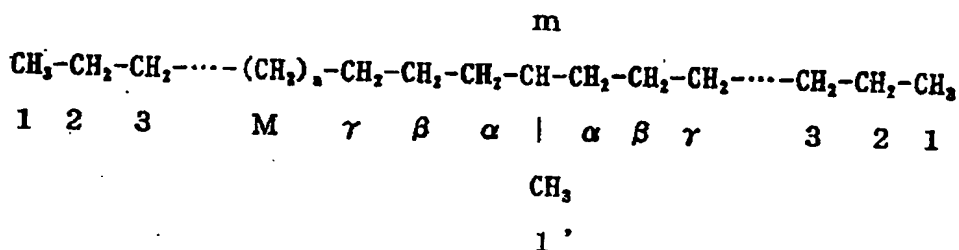


和で除して得られた商に100を乗じることにより、モノマー単位含量（モル%）を求める。

例えばモノマーとしてプロピレンを用いる場合、下記の構造モデルにおいて、

**【 0 0 2 4 】**

【化1】



**【 0 0 2 5 】**

$I_1$ 、 $I_{1'}$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ 、 $I_\alpha$ 、 $I_\beta$ 、 $I_\gamma$ 、 $I_\square$ 及び $I_\blacksquare$ をそれぞれ対応する炭素に由来する $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのシグナル強度とすると、

$$\text{モノマー単位含量 (モル\%)} = (A) / [(A) + (B)] \times 100$$

(ここで、 $(A) = (I_1 + I_m + I_\alpha / 2) / 3$ 、 $(B) = (I_1 + I_2 + I_3 + I_m + I_\alpha / 2 + I_\beta + I_\gamma) / 2$ )  
となる。

末端の影響は少なく無視できるので、 $I_1$ 、 $I_2$  及び  $I_3$  を  $I_m$ 、 $I_\alpha$ 、 $I_\beta$  及び  $I_\gamma$  を  $2 I_m$  として上式を整理すると、

$$\text{モノマー単位含量 (モル\%)} = I_m / [I_m + (I_M + 5I_m) / 2] \times 100$$

【 0 0 2 6 】

### (6) メルトインデックス

JIS K-7210に基づき、温度190℃、荷重2.16kgで測定したメルトインデックスをMIとした。

(7) ヒューズ温度・破膜（ショート）温度

図1(A)にヒューズ温度の測定装置の概略図を示す。1は微多孔膜であり、2A及び2Bは厚さ10 $\mu$ mのニッケル箔、3A及び3Bはガラス板である。4は電気抵抗測定装置(安藤電気製LCRメーター「AG-4311」(商標))でありニッケル箔2A、2Bと接続されている。5は熱電対であり温度計6と接続されている。7はデータコレクターであり、電気抵抗装置4及び温度計6と接続されている。8はオープンであり、微多孔膜を加熱する。

さらに詳細に説明すると、図1 (B) に示すようにニッケル箔2 A上に微多孔膜1を重ねて、縦方向に「テフロン (登録商標)」テープ (図の斜線部) でニッケル箔2 Aに固定する。微多孔膜1には電解液として1 mol / リットルのホウフッ化リチウム溶液 (溶媒: プロピレンカーボネート / エチレンカーボネート /  $\gamma$ -ブチラクトン = 1 / 1 / 2) が含浸されている。ニッケル箔2 B上には図1 (C) に示すように「テフロン (登録商標)」テープ (図の斜線部) を貼り合わせ、箔2 Bの中央部分に15 mm  $\times$  10 mmの窓の部分を残してマスキングしてある。

**【 0 0 2 7 】**

ニッケル箔 2 A とニッケル箔 2 B を微多孔膜 1 をはさむような形で重ね合わせ、さらにその両側からガラス板 3 A、3 B によって 2 枚のニッケル箔をはさみこむ。このとき、箔 2 B の窓の部分と、多孔膜 1 が相対する位置に来るようになっている。

2枚のガラス板は市販のダブルクリップではさむことにより固定する。熱電対5は「テフロン（登録商標）」テープでガラス板に固定する。

このような装置で連続的に温度と電気抵抗を測定する。なお、温度は25℃から200℃まで2℃/minの速度にて昇温させ、電気抵抗値は1kHzの交流にて測定する。ヒューズ温度とは微多孔膜の電気抵抗値が $10^3 \Omega$ に達するときの温度と定義する。また、ヒューズの後、電気抵抗値が再び $10^3 \Omega$ を下回るときの温度を破膜（ショート）温度と

した。

【0028】

(8) 溶融時の収縮応力

島津製作所製 TMA 50 (商標) を用いて測定した。幅 (TD) 方向に幅 3 mm に切り出したサンプルを、チャック間距離が 10 mm となるようにチャックに固定し、専用プローブにセットする。初期荷重を 1.0 g とし、30℃より 10℃/min の速度にてプローブを 200℃まで昇温させ、そのとき発生する収縮荷重 (g) を測定した。150℃時の荷重 (g) から下記式を用いて収縮応力を算出した。

$$\text{収縮応力 (kPa)} = [\text{収縮荷重 (150℃)} / (3 \times T)] \times 100 \times 9.807 \times 10000$$

T: サンプル厚み ( $\mu\text{m}$ )

【0029】

(9) 粘度平均分子量

ASTM-D4020 に基づき測定した。微多孔膜を 135℃のデカリン溶液に溶解して、極限粘度  $[\eta]$  を測定し、次式により粘度平均分子量 ( $M_v$ ) を算出した。

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$

(10) GPC

Waters 社製 ALC/GPC 150C 型 (商標) を用い、以下の条件で測定し、標準ポリスチレンを用いて校正曲線を作成した。これの各分子量成分に 0.43 (ポリエチレンの Q ファクター / ポリスチレンの Q ファクター = 17.7 / 41.3) を乗じることによりポリエチレン換算の分子量分布曲線を得た。

カラム: 東ソー製 GMH<sub>6</sub>-HT (商標) 2 本 + GMH<sub>6</sub>-HTL (商標) 2 本

移動相: o-ジクロロベンゼン

検出器: 示差屈折計

流速: 1.0 ml/min

カラム温度: 140℃

資料濃度: 0.1 wt%

【0030】

[実施例 1]

MI0.8 (粘度平均分子量 15 万) の線状共重合高密度ポリエチレン (コモノマー: プロピレン、プロピレン単位含量 0.6 モル%、密度 0.95) 10.5 部、MI0.05 (粘度平均分子量 30 万) のホモ高密度ポリエチレン (コモノマー単位含量 0.0%、密度 0.95) 10.5 部、MI0.01 未満 (粘度平均分子量 70 万) のホモ高密度ポリエチレン (コモノマー単位含量 0.0%、密度 0.95) 5.2 部、MI0.01 未満 (粘度平均分子量 200 万) のホモ超高分子量ポリエチレン (コモノマー単位含量 0.0%、密度 0.94) 8.8 部、酸化防止剤として該組成物に対して 0.3 部のテトラキス- [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを混合し、二軸押出機にフィーダーを介して投入した。さらに流動パラフィン (松村石油 (株) 製 P-350 (商標)) 65 部をサイドフィードで押出機に注入し、200℃条件で混練し、押出機先端に設置した T ダイから押出した後、ただちに 25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ 1200  $\mu\text{m}$  のゲル状シートを成形した。このゲル状シートを 120℃で同時二軸延伸機で 7×7 倍に延伸した後、この延伸フィルムをメチルエチルケトンに浸漬し、流動パラフィンを抽出除去後、乾燥し、微多孔膜を得た。得られた微多孔膜を 125℃で熱固定した。得られた膜の物性を表 1 に示した。

また、得られた膜の GPC 測定から算出した分子量成分は、100 万以上が 7%、1 万以下が 5% であった。

【0031】

[実施例 2]

MI0.8 (粘度平均分子量 15 万) の線状共重合高密度ポリエチレン (コモノマー: プロピレン、プロピレン単位含量 0.6 モル%、密度 0.95) 10.5 部、MI0.05 (粘度平均分子量 30 万) のホモ高密度ポリエチレン (コモノマー単位含量 0.0%、

密度0.95) 14部、MI0.01未満(粘度平均分子量200万)の超高分子量ポリエチレン(モノマー単位含量0.0%、密度0.94) 10.5部のポリエチレン原料を使用し、ゲルシートの厚さを1400 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様の製膜を行った。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

#### 【0032】

##### 【実施例3】

MI1.0(粘度平均分子量12万)の線状共重合高密度ポリエチレン(モノマー:プロピレン、プロピレン単位含量0.8モル%、密度0.94) 7部、MI0.05(粘度平均分子量30万)のホモ高密度ポリエチレン(モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 17.5部、MI0.01未満(粘度平均分子量200万)のホモ超高分子量ポリエチレン(モノマー単位含量0.0%、密度0.94) 10.5部のポリエチレン原料を使用し、ゲルシートの厚さを1000 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様の製膜を行った。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

#### 【0033】

##### 【実施例4】

MI0.8(粘度平均分子量15万)の線状共重合高密度ポリエチレン(モノマー:プロピレン、プロピレン単位含量0.6モル%、密度0.95) 14部、MI0.01未満(粘度平均分子量70万)のホモ高密度ポリエチレン(モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 21部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。

得られた膜の物性を表1に示した。

#### 【0034】

##### 【実施例5】

MI2.0(粘度平均分子量10万)の線状共重合高密度ポリエチレン(モノマー:プロピレン、プロピレン単位含量0.4モル%、密度0.95) 10.5部、MI0.05(粘度平均分子量30万)のホモ高密度ポリエチレン(モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 14部、MI0.01未満(粘度平均分子量200万)の超高分子量ポリエチレン(モノマー単位含量0.0%、密度0.94) 10.5部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた膜の物性を表1に示した。

#### 【0035】

##### 【実施例6】

MI0.8(粘度平均分子量15万)の線状共重合高密度ポリエチレン(モノマー:プロピレン、プロピレン単位含量0.6モル%、密度0.95) 26.3部、MI0.01未満(粘度平均分子量300万)の超高分子量ポリエチレン(モノマー単位含量0.0%、密度0.93、平均粒子径35 $\mu$ m) 8.8部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた膜の物性を表1に示した。

#### 【0036】

##### 【実施例7】

MI0.8(粘度平均分子量15万)の線状共重合高密度ポリエチレン(モノマー:プロピレン、プロピレン単位含量0.6モル%、密度0.95) 29.8部、MI0.01未満(粘度平均分子量450万)の超高分子量ポリエチレン(モノマー単位含量0.0%、密度0.93、平均粒子径60 $\mu$ m) 5.3部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた膜の物性を表1に示した。

#### 【0037】

##### 【比較例1】

MI0.01未満(粘度平均分子量70万)のホモ高密度ポリエチレン(モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 35部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

## 【0038】

## [比較例 2]

MI0.8 (粘度平均分子量15万) の線状共重合高密度ポリエチレン (モノマー: プロピレン、プロピレン単位含量0.6モル%、密度0.95) 35部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

## 【0039】

## [比較例 3]

MI0.3 (粘度平均分子量17万) の線状共重合低密度ポリエチレン (モノマー: ブテン、ブテン単位含量1.8モル%、密度0.92) 10.5部、MI0.05 (粘度平均分子量30万) のホモ高密度ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 14部、MI0.01未満 (粘度平均分子量200万) のホモ高密度ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 10.5部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

## 【0040】

## [比較例 4]

MI0.8 (粘度平均分子量15万) のホモ高密度ポリエチレン (モノマー単位含量0.0モル%、密度0.97) 10.5部、MI0.05 (粘度平均分子量30万) のホモ高密度ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 14部、MI0.01未満 (粘度平均分子量200万) の超高分子量ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 10.5部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

## 【0041】

【表1】

組成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
線状共重合高密度PE1	MI0.8 5E/7-0.6%	30	30	-	40	-	75	85	-	100	-	-
線状共重合高密度PE2	MI1.0 5E/7-0.8%	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
線状共重合高密度PE3	MI2.0 5E/7-0.4%	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
線状共重合低密度PE	MI0.8 5E/7-1.8%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
高密度PE	MI0.8 5E/7-0.0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
高密度PE1	30万	30	40	50	-	40	-	-	-	-	40	40
高密度PE2	70万	15	-	-	60	-	-	-	100	-	-	-
超高分子量PE1	200万	25	30	30	-	30	-	-	-	-	30	30
超高分子量PE2	300万	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-
超高分子量PE3	450万	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-
膜MI		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	<0.1	<0.1
膜Mv	万	50	52	48	40	45	48	43	55	12	50	50
膜Dv	mol%	0.2	0.2	0.5	0.3	0.1	0.5	0.6	0.0	0.6	0.6	0.0
膜厚	μm	17	20	12	17	17	17	17	17	21	18	18
気孔率	%	40	42	38	40	40	42	43	40	45	36	41
透気度	秒	400	450	280	390	500	480	470	370	490	650	390
突刺強度	N	5.1	6.0	4.5	5.4	5.0	4.7	4.6	5.1	3.4	4.1	4.5
h <sub>1</sub> -X' 温度	℃	137	137	135	135	135	132	130	141	132	134	139
破膜温度	℃	157	155	155	151	154	155	155	151	140	145	150
収縮力(150℃)	kPa	99	100	98	90	89	90	88	200	破膜	破膜	破膜

## 【産業上の利用可能性】

## 【0 0 4 2】

本発明の微多孔膜は、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料等の分野で好適に利用できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0 0 4 3】

【図 1】 ヒューズ温度及びショート温度の測定装置を示す図であり、(A)はその模式図、(B)はニッケル箔 2 A の平面図、(C)はニッケル箔 2 B の平面図である。

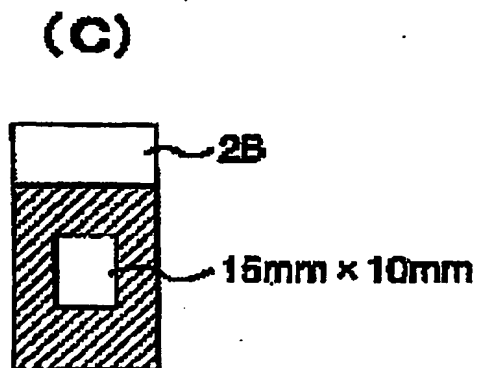
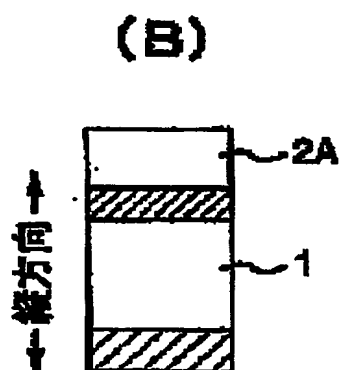
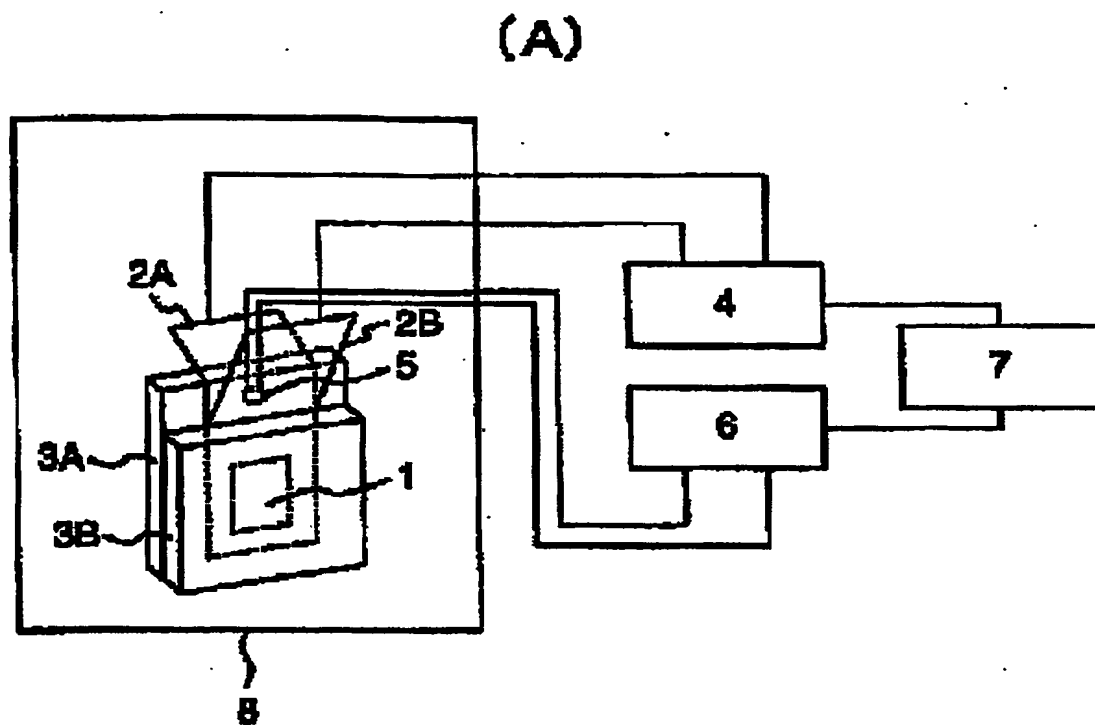
## 【符号の説明】

## 【0 0 4 4】

- 1 微多孔膜
- 2 A ニッケル箔
- 2 B ニッケル箔
- 3 A ガラス板
- 3 B ガラス板
- 4 電気抵抗測定装置
- 5 熱伝対
- 6 温度計
- 7 データコレクター
- 8 オープン

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械強度・透過性・生産性に優れ、かつ低いヒューズ温度及び高い耐熱性を有するポリエチレン微多孔膜を提供する。

【解決手段】 メルトインデックス (MI) が 0.1～10、炭素数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン単位含量 0.1～1 モル%の線状共重合高密度ポリエチレンと、コモノマー単位含量 0.1%未満の高密度ポリエチレンとの混合物であって、該混合物のメルトインデックス (MI) が 0.1 未満であり、炭素数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン単位含量が 0.01～1%である混合物からなるポリエチレン微多孔膜。

【選択図】 選択図なし



特願 2 0 0 3 - 3 6 2 1 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 3 1 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**